

3442

AD

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01079087 A**

(43) Date of publication of application: **24.03.89**

(51) Int. Cl
C30B 11/04
C30B 29/42
// H01L 21/18

(21) Application number: **62236833**

(22) Date of filing: **21.09.87**

(71) Applicant: **HITACHI CABLE LTD**

(72) Inventor:
NIIZAWA MASA HARU
HATTORI AKIO
MIZUNIWA SEIJI

(54) **GALLIUM ARSENIDE SINGLE CRYSTAL HAVING
LOW DISLOCATION DENSITY AND ITS
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily lower a dislocation density and to produce a GaAs single crystal having a low dislocation density by forming a dislocation lowering means of a reaction tube for at least a part of which C is used or a crystal growing means.

CONSTITUTION: A high-purity graphite boat contg. a seed crystal subjected to cleaning and calcined and Ga is installed at one end in the reaction tube for at least a part of which C is used. As is installed at the other end and thereafter, the reaction tube is sealed. This reaction tube is then installed in a duplex type electric furnace and the synthesis reaction of GaAs is effected by heating the boat side to 1,200°C or above and the As side to about 600°C. The temp. of the high-temp. furnace is then

elevated while the temp. of the low-temp. furnace is kept constant to melt a part of the seed crystal; thereafter, the temp. is lowered and the GaAs single crystal of the low dislocation density added with $10^{15}W10^{20}cm^{-1}$ C as the dislocation lowering means is obtd.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑩ 公開特許公報 (A)

昭64-79087

④ Int. Cl.⁴
C 30 B 11/04
29/42
// H 01 L 21/18

識別記号

庁内整理番号

8518-4G
8518-4G
7739-5F

④ 公開 昭和64年(1989)3月24日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

③ 発明の名称 低転位密度の砒化ガリウム単結晶及びその製造方法

⑥ 特 願 昭62-236833

⑥ 出 願 昭62(1987)9月21日

⑦ 発 明 者 新 沢 正 治 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日
高工場内
⑦ 発 明 者 服 部 昭 夫 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日
高工場内
⑦ 発 明 者 水 屋 清 治 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日
高工場内
⑧ 出 願 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑧ 代 理 人 弁理士 薄田 利幸



明 細 書

1. 発明の名称 低転位密度の砒化ガリウム
単結晶及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 反応管及びこの反応管内に設置された結晶
成長治具を囲えたグラフェント・フリーズ法、
水平ブリッヅマン法等のポート法によって製
造され、低転位化手段として炭素が添加され
ていることを特徴とする低転位密度の砒化ガ
リウム単結晶。
- (2) 前記炭素の濃度が、 $10^{15} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で
ある特許請求の範囲第1項記載の低転位密度
の砒化ガリウム単結晶。
- (3) 反応管及びこの反応管内に設置された結晶
成長治具を囲えたグラフェント・フリーズ法、
水平ブリッヅマン法等のポート法で不純物を
添加する低転位化手段が設けられている低転
位密度の砒化ガリウム単結晶の製造方法にお
いて、前記低転位化手段を、少なくともその
一部に炭素を使用した前記反応管又は前記結

晶成長治具で形成したことを特徴とする低転
位密度の砒化ガリウム単結晶の製造方法。

- (4) 前記結晶成長治具が、グラファイトポート
である特許請求の範囲第3項記載の低転位密
度の砒化ガリウム単結晶の製造方法。
- (5) 前記結晶成長治具が、石英製ポートの内外
面の一部に炭素コーティング或いは炭素処理
が施されたものである特許請求の範囲第3項
記載の低転位密度の砒化ガリウム単結晶の製
造方法。
- (6) 前記反応管が、その内面に炭素コーティン
グ或いは炭素処理が施されたものである特許
請求の範囲第3項記載の低転位密度の砒化ガ
リウム単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は低転位密度の砒化ガリウム単結晶及び
その製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

低転位密度砒化ガリウム (GaAs) 単結晶は、

半導体レーザに代表される発光、受光素子或いは集積回路用基板として、近年その用途が拡大している。これは転位がレーザの寿命特性を悪化させ、又集積回路用基板では転位が電界効果トランジスタ(FET)のしきい電圧の均一性を悪化させることがわかってきたためである。

従来GaAs単結晶は大きくわけて2つの方法、即ちLEC法(液体封止引上法)とグラシェント・フリース法(GF法:器液材料凝固法)水平ブリックマン法(HB法)等のボート法とによって製造されているが、LEC法によるGaAs単結晶は低転位化が困難で上記目的には適さず、低転位結晶は主にボート法によって製造されている。

ボート法では結晶の成長型を形成する石英ガラス製反応管を始め、結晶が成長するボート、ボートの固定治具その他の装置類を至るまでGaAs単結晶が成長する雰囲気中にあるため、部品は原料を除いてすべて石英製であるのが一般的である。又、ボート法でも低転位密度の単結晶を安定に育成することが課題となっているが、次に述

べるようにして低転位化を図っている。

(イ) 単結晶育成中の熱応力を低減する。

(ロ) 不純物を添加し、不純物変位効果により転位の発生、伝播をおさえる。

等の種々の方法を組合わせている。特に(ロ)の方法については種々の中性不純物が検討され、その結果インジウム(In)、アンチモン(Sb)等が不純物変位効果が大きく、かつ電気特性への悪影響も少ないことが知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

ボート法によるGaAs単結晶の低転位化に効果の大きなIn、Sb等は実効屈折係数が極めて小さいため結晶中に入り難く、結晶後部で析出する重大な欠点を有している。このため1本の単結晶から採取される結晶の収率が著しく低下する。

更にGaAs単結晶を製造するにはGaAsの入った石英ガラス製反応管、石英ボート等をGaAsの融点である1238℃以上に長時間保持しなければならぬが、形状の石英ガラス製反応管、石英ボートではその形状の歪みが大きく、再度利用

するためには複雑な形状修正が必要で再度の利用を困難にする欠点がある。

本発明は以上の点に鑑みなされたものであり、低転位密度化を容易にすることを可能とした低転位密度の砒化ガリウム単結晶及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

以上目的は、不純物に炭素を使用することにより達成され、低転位化手段を少なくともその一部に炭素を使用した反応管又は結晶成長治具で形成することにより達成される。

〔作 用〕

不純物に炭素を使用し、低転位化手段を少なくともその一部に炭素を使用した反応管又は結晶成長治具で形成したので、転位密度を大幅に低減できるようになり、低転位密度化が容易な低転位密度の砒化ガリウム単結晶及びその製造方法が知られる。

〔実施例〕

以下、本発明の一実施例について説明する。本

実施例では不純物に炭素を使用した。このようにすることにより転位密度を大幅に低減できるようになって、低転位密度化を容易にすることを可能とした低転位密度の砒化ガリウム単結晶を得ることができる。

即ち不純物として炭素を使用して製作したGaAs単結晶をミラー研磨(100)で約1mmの厚さに切断し、片面を鏡面加工した後、溶解した水酸化カリウム(KOH)でエッチングしてエッチビット密度(EPD)を測定した結果が第1図に示されている。斜傾から明らかなように中央部で無転位、周辺部でも $\leq 800 \text{ cm}^{-2}$ の低転位密度の単結晶であった。又、このように低転位結晶になる割合も従来のZnドーパ型結晶に比べ非常に高いことが判った。

このように本実施例によれば従来のZnドーパ型GaAs単結晶よりも更に低転位密度のP型GaAs単結晶を容易に、再現性よく得ることができる。又、従来のCrドーパの単結晶性GaAs単結晶を製造するためには高濃度のCrをドーパ

する必要があったが、石英ガラス製反応管の封止未作、結晶の合成、成長条件を制御して炭素ドーパ剤を調節することにより、Crのドーパ剤を減少させることができ、半結晶性のGaAs結晶を得ることができ、従って従来の高Cr濃度のものの欠点、即ち半結晶性型板を得るために $2 \sim 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の濃度のCrをドーパする必要があるが、Cr原子は熱安定性が大きくプロセス工程における加熱過程でウェハ表面の濃度が変化し、安定した半結晶性が得られない欠点が解消できる。

本発明の他の実施例として低転位化手段を、その一部に炭素を使用した結晶成長治具で形成した。このようにすることにより前述の場合と同様、転位濃度を大幅に低減できるようになって、低転位密度化容易にすることを可能とした低転位密度の酸化ガリウム単結晶の製造方法を得ることができる。

即ち本結晶と原料のGa(ガリウム)800gとを十分洗浄乾燥し、Ga処理を施した高純度グ

ラファイト(C)ポートに入れ、石英ガラス製反応管の一端に設置し、他方端にAs(ヒ素)890gを設置した後、石英ガラス製反応管を真空封止する。この反応管を二連式電気炉内に設置し、ポート側(高純度炉)を 1200°C 以上に、As側(低純度炉)を約 600°C に保ち、GaAsの合成反応を起こさせる。合成反応終了後、低純度炉の温度を一定に保ったまま高純度炉の温度を更に昇温し、結晶部分でGaAsの融点 1238°C に、ポート本体側をより高い温度となるように温度勾配を約 1°deg/cm にして電気炉を調節する。このようにして本結晶の一部をとかしした後、温度勾配を保持したまま 1°deg/h で昇温する。このようにして全融液が固化したのを確認後、至極まで冷却し、結晶を取り出す。

このようにすることにより重量約1600gのGaAs単結晶が得られる。グラファイトポートの一部のカーボンが石英ガラス製反応管内に残留する微細な As_2O_3 、 Ga_2O_3 等から供給される酸素(O)によりガラス体(CO 或いは CO_2)

となり、合成反応或いは単結晶成長時にGaAs単結晶中に添加されるようになる。炭素ドーパ剤は石英ガラス製反応管封止時の全酸素量或いは合成反応条件、単結晶成長条件によって制御することが可能である。そして炭素濃度が $10^{16} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ でP型特性を示す単結晶が容易に得られる。

このようにして得られたGaAs単結晶をミラー研磨(100)で約 1 mm の厚さに切断し、片面を鏡面加工した後、研磨した水酸化カリウムでエッチングしてエッチピット密度(E.P.D)を測定した結果、上述の第1例と全く同様で中央部で無転位、周辺部でも 800 cm^{-2} の低転位密度の単結晶であることが判った。又、低転位結晶になる割合も前述の場合と同様であり、本実施例で利用したグラファイトポートは結晶成長による熱劣化、熱変形が殆ど見られず、そのまま再度利用しても初回使用時と同様の結晶が成長されることが判った。

このように本実施例によれば低転位密度のP型

単結晶を容易に、再現性よく製造することができ、又、ポートにグラファイト製のものを利用した組合、従来の石英ポートに見られるような熱変形が殆どなく、無修正で再度の利用が可能である。

尚本実施例ではその一部に炭素を使用した結晶成長治具としてグラファイトポートを使用した。これのみに用いるものではなく石英ポートの内面にカーボン粉を付着したもの(高純度パラフィン油によりカーボンコーティングを施す)を用いてもよい。

〔発明の効果〕

上述のように本発明は低転位密度化が容易となって、低転位密度化を容易にすることを可能とした低転位密度の酸化ガリウム単結晶及びその製造方法を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の低転位密度の酸化ガリウム単結晶の一実施例の(100)面の転位密度分布を示す図である。

代理人 弁理士 岡田 利 夫



図 1

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 5 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 8 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 3 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5 |
| 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 8 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 |

$\times 100 \text{ cm}^2$